



โครงการ

การเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์

ชื่อโครงการ	การศึกษาเชิงทฤษฎีของโคออดิเนชันระหว่างโลหะกับอะซีเทตลิแกนด์ Theoretical study of metal coordination with acetate ligand	
ชื่อนิสิต	นายวสุพล ยมสุขชี	เลขประจำตัว 5833083723
ภาควิชา	เคมี	
ปีการศึกษา	2561	

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของโครงการทางวิชาการที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของโครงการทางวิชาการที่ส่งผ่านทางคณะที่สังกัด

The abstract and full text of senior projects in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)

are the senior project authors' files submitted through the faculty.

การศึกษาเชิงทฤษฎีของโคออดิเนชันระหว่างโลหะกับอะซีเตตลิแกนด์

Theoretical study of metal coordination with acetate ligand

โดย

นายวสุพล ยมสุขชี

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2561

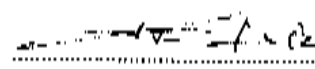
โครงการ การศึกษาเชิงทฤษฎีของโคออดิเนชันระหว่างโลหะกับอะซิโตนิลิแกนด์

โดย นายวสุพล ขมสุขขี

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคณะหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาเคมี ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ

 ประธานกรรมการ

(ศาสตราจารย์ ดร.มงคล สุขวัฒนาสินธุ์)

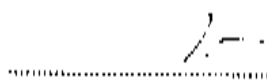
..... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

 กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ เพ็ชรวนิช)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดยหัวหน้าภาควิชาเคมี

 หัวหน้าภาควิชาเคมี

(รองศาสตราจารย์ ดร.วุฒิชัย พาราสุข)

วันที่ 14 เดือน พฤษภาคม พ.ศ. 2562

ชื่อโครงการ การศึกษาเชิงทฤษฎีของโคออดิเนชันระหว่างโลหะกับอะซีเททลิแกนด์

ชื่อนิสิตในโครงการ นายวสุพล ยมสุขชี เลขประจำตัว 5833083723

ชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2561

บทคัดย่อ

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาเชิงทฤษฎีของการเกิดเชิงซ้อนของโลหะกับลิแกนด์อะซีเททมีจำนวนที่จำกัด เนื่องจากลิแกนด์อะซีเททนั้นสามารถเกิดเชิงซ้อนได้ทั้งแบบมอนอเดนเทตหรือไบเดนเทต งานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาการเกิดเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันคาบแรกทั้งสิบตัวที่มีสถานะออกซิเดชันที่ต่างกันอย่างกับอะซีเททลิแกนด์โดยใช้การคำนวณที่ระดับทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นกับฟังก์ชันนัล M06-2X ซึ่งได้คำนวณค่าพลังงานความเสถียรการเกิดเชิงซ้อน (CSE) ร่วมกับการใช้ 3 เซตเบซิสแบบคอร์รีเลชัน-คอนซิสเทนท์ cc-pVDZ, cc-pVTZ, และ cc-pVQZ รวมทั้งค่าพลังงานจากการทำ complete basis set limit (CBS) จากการคำนวณพบว่าทุกสารเชิงซ้อนทั้งในสถานะแก๊สและตัวทำละลายน้ำสามารถเกิดเชิงซ้อนกับอะซีเททลิแกนด์แบบมอนอเดนเทตได้เสถียรกว่าแบบไบเดนเทตรวมทั้งพบว่าความเสถียรของสารเชิงซ้อนในสถานะตัวทำละลายน้ำเสถียรมากกว่าในสถานะแก๊ส

คำสำคัญ: Complete basis set limit, พลังงานความเสถียรการเกิดเชิงซ้อน, โลหะทรานซิชัน, ลิแกนด์อะซีเทต, การเกิดเชิงซ้อน

Project Title theoretical study of metal coordination with acetate ligand

Student Name Mr. Wasupol Yomsukkee Student ID 5833083723

Advisor Name Associate Professor Vudhichai Parasuk, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chulalongkorn University, Academic Year 2018

Abstract

Theoretical study on the metal coordination with acetate ligand, so far, has been very limited. The acetate ligand can be either monodentate or bidentate ligand. Here we study ten first-row transition metal with various oxidation states coordination with acetate ligand. By employing density functional theory (DFT) with M06-2X functional, we calculated complex stabilization energy (CSE) with three dunning's correlation-consistent basis set, cc-pVDZ, cc-pVTZ, and cc-pVQZ. Value at the complete basis set limit (CBS) was as well estimated. From calculations, we found every complex both in the gas phase and aqueous phase could coordinates to acetate ligand in a monodentate form more stable than in bidentate form. We also found that the stability of each complex in aqueous phase is more stable than in gas phase.

Keywords: complete basis set limit, complex stabilization energy, transition metals, acetate ligand, coordination

กิตติกรรมประกาศ

รายงานฉบับนี้ได้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือและเอาใจใส่เป็นอย่างสูงจากรอง ศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการ ที่ได้ให้ความรู้และคำชี้แนะต่างๆ ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยทำให้การดำเนินงานเป็นไปอย่างราบรื่น

ขอขอบพระคุณศาสตราจารย์ ดร. มงคล สุขวัฒนาสินิทธิ และรองศาสตราจารย์ ดร. สมศักดิ์ เพ็ญรวนิช ที่เสียสละเวลา มาปฏิบัติหน้าที่กรรมการสอบงานวิจัย รวมถึงให้คำแนะนำงานรายงานเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณหน่วยปฏิบัติการเคมีคอมพิวเตอร์ (Computational Chemistry Unit Cell; CCUC) ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้การสนับสนุนอุปกรณ์คอมพิวเตอร์แม่ข่ายสำหรับการคำนวณและขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ได้มอบทุนสนับสนุนโครงการการเรียน การสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ในครั้งนี้

ขอขอบคุณเพื่อนภาคเคมีและครอบครัว ที่คอยให้ความสนับสนุนในหลายเรื่องจนโครงการสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี สุดท้ายนี้ผู้จัดทำโครงการคาดหวังว่าความรู้ที่ได้รับจากงานวิจัยฉบับนี้จะก่อให้เกิดประโยชน์แก่ผู้ที่สนใจและก่อให้เกิดแนวคิดในการพัฒนางานวิจัยต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องต่อไป

สารบัญ

Contents

บทคัดย่อ.....	ค
Abstract.....	ง
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญรูป.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฌ
บทที่ 1.....	1
บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุในการศึกษา.....	1
1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	1
1.3 วัตถุประสงค์.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2.....	3
ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 การคำนวณทางเคมีควอนตัม.....	3
2.2 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน.....	10
บทที่ 3.....	12
รายละเอียดการคำนวณ.....	12
3.1 วิธีคำนวณเชิงคอมพิวเตอร์.....	12
3.2 การคำนวณ Complete basis set (CBS) limit.....	13
3.3 อุปกรณ์และโปรแกรมที่เกี่ยวข้อง.....	13

บทที่ 4.....	15
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	15
บทที่ 5.....	20
สรุปผลการทดลอง.....	20
เอกสารอ้างอิง.....	21
ภาคผนวก.....	23
ประวัติผู้วิจัย.....	29

สารบัญรูป

รูปที่ 1 ตัวอย่างโครงสร้างสารเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทต ($[M(n)(H_2O)_5(CH_3COO^-)]^{(n-1)+}$) (ซ้าย) และไบเดนเทต.....	11
รูปที่ 2 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนของโลหะ V(V) แบบไบเดนเทตในสถานะแก๊สหลังทำการปรับโครงสร้างเสถียร (Optimization)	18

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1 ค่าพลังงาน CSE จากแต่ละเบซิสเซตแบบมอนอเดนเทต.....	15
ตารางที่ 2 ค่าพลังงาน CSE จากแต่ละเบซิสเซตแบบไบเดนเทต.....	15
ตารางที่ 3 ค่าพลังงาน CSE ณ CBS limit ของสารเชิงซ้อนที่แสดงในตารางที่ 1 และ 2.....	16
ตารางที่ 4 ค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE ณ CBS limit.....	16
ตารางที่ 5 ค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE ของแต่ละเบซิสเซต.....	17
ตารางที่ 6 ค่าพลังงานสัมพัทธ์ของพลังงานรวมสารเชิงซ้อนทั้งแบบมอนอเดนเทตและไบเดนเทต.....	19
ตารางที่ 7-14 ค่าพลังงานรวมของไอออนโลหะ สารเชิงซ้อนและลิแกนด์.....	24

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและมูลเหตุในการศึกษา

อะซีเตตไอออน ($\text{OAc}, \text{CH}_3\text{COO}^-$) หรือคู่เบสของกรดแอซีติก (CH_3COOH) ซึ่งเป็นกรดอินทรีย์ที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย และมีอยู่อย่างหลากหลายตามธรรมชาติ ดังนั้นสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะจำนวนมากจึงมีอะซีเตตไอออนเป็นลิแกนด์ นอกจากนี้ด้วยความที่ง่ายและมีความปลอดภัยและมีประโยชน์จึงนิยมนำมาใช้ในการทดลองหลากหลายรูปแบบเช่น ใช้สังเคราะห์สารเชิงซ้อน $\text{Zn}(\text{OAc})_2$ โดยมีโมเลกุลเอมีนขนาดใหญ่เป็นตัวช่วย¹, ใช้สังเคราะห์สารเชิงซ้อน $[\text{UO}_2(\text{OAc})_3]^{2-}$ ², ใช้สังเคราะห์สารเชิงซ้อน $[\text{Zn}(\text{OAc})_2(\text{amine})_x]$ ที่นำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับสังเคราะห์ ZnO ³ เป็นต้น นอกจากนี้การศึกษาในห้องปฏิบัติการแล้วยังมีการศึกษาเชิงทฤษฎีที่เกี่ยวข้องจำนวนมากเช่น การใช้สารเชิงซ้อนโคออร์ดิเนชันของโลหะที่มีอะซีเตตเป็นลิแกนด์เป็นตัวหลักในการวิจัยอันตรกิริยาแบบแม่เหล็ก⁴ หรือการศึกษาทางทฤษฎีของสารเชิงซ้อนเฮลลูโลสกับอะซีเตต⁵ ซึ่งจากงานวิจัยที่กล่าวถึงไปข้างต้นส่วนมากจะเป็นการนำเอาอะซีเตตไปใช้ประโยชน์อย่างเดี่ยวหรือสนใจแค่โครงสร้างของสารเชิงซ้อนแบบภาพรวมเนื่องจากอะซีเตตนั้นมีสภาพเป็นลิแกนด์ได้ทั้งมอนอดেন্ট (monodentate), ไบเดนเตต (bidentate), แบบสะพานเชื่อม (bridge)⁶ แต่อย่างไรก็ตามงานวิจัยไหนที่ศึกษาอย่างจริงจังว่าในสภาวะใดหรือกับโลหะชนิดใดที่จะทำให้ลิแกนด์อะซีเตตมีสภาพเป็นมอนอดেন্টหรือไบเดนเตต ซึ่งจากการค้นคว้างานวิจัยในอดีตนั้นก็มีการศึกษาในด้านโครงสร้างของสารเชิงซ้อนอะซีเตตอยู่ซึ่งใช้ค่าความถี่ของการสั่นในโมเลกุลในการวิเคราะห์และยืนยันผล⁶ แต่ยังไม่เกี่ยวข้องกับการระบุสภาพการจับของอะซีเตตที่แน่นอน โดยงานวิจัยนี้จะสนใจการจับตัวของอะซีเตตกับโลหะทรานซิชันในคาบแรกเพราะโลหะเหล่านี้มีประโยชน์และสามารถนำมาใช้ในงานวิจัยต่างๆได้มากมาย การพิจารณาว่าอะซีเตตจับตัวกับโลหะทรานซิชันแบบมอนอดेंटหรือไบเดนเตตนั้นดูได้จากค่าพลังงานสัมพัทธ์ (relative energy) ระหว่างสารประกอบเชิงซ้อนทั้งสองหรือโดยเปรียบเทียบพลังงานความเสถียรของการเกิดเชิงซ้อน (complex stabilization energy, CSE)⁷ ค่าพลังงานเหล่านั้นจะได้รับการคำนวณทางเคมีควอนตัมโดยใช้โปรแกรมเกาส์เซียน 09 (Gaussian09)

1.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Nara M. et al⁶ ได้ทำการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความถี่การสั่นแบบยืด (stretching frequency) ของหมู่ฟังก์ชันกรดอินทรีย์ (COO^-) กับชนิดของการจับตัวของลิแกนด์กรดอินทรีย์กับโลหะ 3 ชนิดคือ Na^+ , Mg^{2+} และ Ca^{2+} โดยจุดประสงค์หลักของการศึกษากับกรดอินทรีย์คือทางคณะต้องการศึกษาการจับตัวของโลหะกับหมู่ฟังก์ชันของกรดอินทรีย์ที่อยู่ในโมเลกุลโปรตีนซึ่งได้ใช้ความถี่การสั่น (ν) ซึ่งกรดอินทรีย์ที่ทางคณะใช้สำหรับเป็นลิแกนด์ก็คืออะซีเตตไอออน

เนื่องด้วยว่าอะซีเตตไอออนในสภาพลิแกนด์นั้นสามารถประพฤติตัวได้ทั้งมอนอดेंटและไบเดนเตตรวมทั้งแบบสะพานเชื่อม ซึ่งในงานวิจัยให้ความสนใจด้วยและด้วยการที่อะซีเตตมีความถี่การสั่นแบบยืดได้ทั้งแบบสมมาตร (symmetric stretching) และแบบอสมมาตร (asymmetric stretching) จึงสามารถใช้ความถี่การสั่นมาช่วยจำแนกการเกิดเชิงซ้อนหรือรูปแบบการจับลิแกนด์

ของอะซีเตตกับโลหะที่สนใจได้เช่น $\text{CD}_3\text{COO}^-\text{Mg}^{2+}$ ในรูปแบบไบเดนเทนต์จะมีความถี่การสั่นแบบสมมาตร 1459 cm^{-1} และแบบมอนอเดนเทนต์ที่มีค่าความถี่เป็น 1303 cm^{-1} แม้งานวิจัยของทางคณะอาจไม่ได้เกี่ยวข้องกับวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้โดยตรง แต่การที่ความถี่การสั่นนั้นเกี่ยวข้องกับค่าพลังงานอยู่แล้วโดยพื้นฐานจึงเป็นส่วนเริ่มต้นที่น่าสนใจเพราะการที่ความถี่การสั่นของลิแกนด์อะซีเตตที่แตกต่างกันนั้นก็จะได้ว่าค่าพลังงานน่าจะมีความแตกต่างกันซึ่งงานวิจัยนี้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ต่อได้

Sukarat and Parasuk⁷ ได้ทำการศึกษาเพื่อหาโครงสร้างเสถียรของสารเชิงซ้อนของโลหะทองแดงกับโมเลกุลน้ำ ($[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$) ซึ่งพบว่าโครงสร้างแบบพีระมิดคู่ฐานสี่เหลี่ยมเป็นโครงสร้างที่เสถียรที่สุด โดยมีพลังงานต่ำกว่าโครงสร้างแบบออกตาฮีดรัลเพียงเล็กน้อยซึ่งเสถียรภาพของโครงสร้างนี้เกิดจากพันธะไฮโดรเจนของน้ำกับสารเชิงซ้อน เพื่อเปรียบเทียบสารเชิงซ้อนที่มีจำนวนลิแกนด์ไม่เท่ากัน ผู้วิจัยจึงเปรียบเทียบค่าพลังงานความเสถียรของสารเชิงซ้อน

1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อหารูปแบบและปัจจัยที่เกี่ยวข้องกับการเกิดเชิงซ้อนและความเสถียรของลิแกนด์อะซีเตตกับโลหะทรานซิชันคาบแรก ทั้ง 10 ตัวคือ Sc(III), V(V), Ti(IV), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II), และ Zn(II)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

รูปแบบหรือปัจจัยที่เกี่ยวข้องต่อการเกิดและความเสถียรสารเชิงซ้อนระหว่างลิแกนด์อะซีเตตกับโลหะทรานซิชันคาบแรก ทั้ง 10 ตัวที่มีสถานะออกซิเดชันต่างกัน

บทที่ 2

ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1 การคำนวณทางเคมีควอนตัม

2.1.1 สมการชโรดิงเงอร์ (*The Schrödinger equation*)^{8,9}

สมบัติต่างๆของโมเลกุลนั้นสามารถอธิบายหรือทำนายได้จากการแก้สมการชโรดิงเงอร์ ดังนี้

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (1)$$

โดย \hat{H} คือ ตัวดำเนินการฮามิลโตเนียน (Hamiltonian operator)

Ψ คือ ฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุลหรือระบบโดยมีสถานะเป็นฟังก์ชันไอเกน (Eigen function)

E คือ ค่าพลังงานรวมของโมเลกุลหรือระบบโดยมีสถานะเป็นค่าไอเกน (Eigen value)

โดยตัวดำเนินการฮามิลโตเนียนของโมเลกุลจะมีรูปแบบดังนี้

$$\hat{H} = T_N + T_e + V_{Ne} + V_{ee} + V_{NN} \quad (2)$$

หรือ

$$\begin{aligned} \hat{H} = & -\frac{\hbar^2}{2} \sum_N \frac{1}{M} \nabla_N^2 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_N \sum_i \frac{Z_N e^2}{r_{iN}} \\ & + \sum_i \sum_{i>j} \frac{e^2}{r_{ij}} + \sum_N \sum_{N>K} \frac{Z_N Z_K e^2}{R_{NK}} \end{aligned} \quad (3)$$

โดยที่ R แทนพิกัดของนิวเคลียส (Nuclear coordinates)

r แทนพิกัดของอิเล็กตรอน (Electron coordinates)

โดยพจน์แรกทางฝั่งขวามือคือพลังงานจลน์ของนิวเคลียส N อะตอม พจน์ที่ 2 คือพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน i อนุภาค พจน์ที่ 3 คือพลังงานศักย์แรงผลักระหว่างนิวเคลียส พจน์ที่ 4 คือพลังงานศักย์แรงดึงดูดระหว่างนิวเคลียสและอิเล็กตรอน สุดท้ายคือพลังงานศักย์แรงผลักระหว่างอิเล็กตรอน หากพิจารณาจากโคออร์ดิเนตพบว่าพจน์ที่ 2, 4 และพจน์ที่ 5 เกี่ยวข้องกับโคออร์ดิเนตของอิเล็กตรอน

สมการข้างต้นเป็นสมการหลักในการหาสมบัติต่างๆของอะตอมและโมเลกุลแต่เมื่ออะตอมหรือโมเลกุลมีขนาดใหญ่ขึ้น หรือมีความซับซ้อนขึ้น (มีอิเล็กตรอนมากกว่าหนึ่งอิเล็กตรอน) จะทำให้สมการเกิดความซับซ้อนเพิ่มขึ้นตามทำให้ไม่สามารถหาผลเฉลยแม่นยำตรง (Exact solution) ได้ จึงได้มีการใช้วิธีการประมาณ (Approximation) เพื่อให้สามารถหาค่าสมบัติของอะตอมและโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่และซับซ้อนได้ ดังนั้นสมการที่ 2 สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$\hat{H} = T_N + (T_e + V_{Ne} + V_{ee}) + V_{NN} \quad (4)$$

โดยที่

$$\hat{H}_{el} = T_e + V_{Ne} + V_{ee} \quad (5)$$

จากการประมาณของบอร์น-ออปเพนไฮเมอร์ (Born-Oppenheimer approximation) ที่ใช้หลักการที่ว่าตัวนิวเคลียส นั้นเคลื่อนที่ช้ากว่าอิเล็กตรอนมาก จึงมีสภาพอยู่กับที่เมื่อมองจากมุมมองของอิเล็กตรอน ทำให้เราสามารถทำการแยกฟังก์ชันคลื่นของโมเลกุลได้ดังนี้

$$\psi(R, r) = \psi_e(r; R)\psi_N(R) \quad (6)$$

โดย R คือโคออดิเนชันของนิวเคลียส (Nuclear coordination)

r คือโคออดิเนชันของอิเล็กตรอน (Electron coordination)

$\psi_e(r; R)$ คือฟังก์ชันคลื่นของอิเล็กตรอน (Electronic wavefunction)

$\psi_N(R)$ คือฟังก์ชันคลื่นของนิวเคลียส (Nuclear wavefunction)

ดังนั้น

$$\hat{H}_{el}\psi_e(r, R) = E_{el}\psi_e(r, R) \quad (7)$$

ซึ่ง E_{el} คือค่าพลังงานของอิเล็กตรอน (Electronic energy) แต่สมการชโรดิงเงอร์นั้นไม่สามารถหาผลเฉลยโดยตรงได้กับระบบที่มีอิเล็กตรอนมากจึงมีการใช้การประมาณฮาตรี-ฟอร์ค (Hartree-Fock approximation) ที่ใช้ฟังก์ชันคลื่นในรูปแบบของดีเทอร์มิแนนท์ (determinant) ในกรณีสถานะอิเล็กตรอนมีการจัดเรียงแบบ closed-shell หรือการจัดเรียงอิเล็กตรอนที่อิเล็กตรอนทุกตัวมีการเข้าคู่กันหมด ดังนี้

$$\psi_{HF} = \psi_{trial} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \dots & \chi_N(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & \dots & \chi_N(\vec{x}_2) \\ \vdots & \dots & \dots & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_N) & \chi_2(\vec{x}_N) & \dots & \chi_N(\vec{x}_N) \end{vmatrix} \quad (8)$$

โดย $\chi_j(\vec{x}_i)$ คือโมเลกุลลาร์ (สปิน) ออร์บิทัล (Molecular (spin) orbital) หรือ $\chi_j(\vec{r}_i, \vec{\omega}_i)$

\vec{x}_i คือพิกัดสเปซ-สปิน (Spatial-spin coordinate)

\vec{r}_i คือพิกัดสเปซ (Spatial coordinate)

$\vec{\omega}_i$ คือพิกัดสปิน (Spin coordinate)

ซึ่งฟังก์ชันคลื่นในรูปดิเทอมีแนนท์เรียกว่า ฟังก์ชันคลื่นฮาร์ทรี-ฟอร์ค (Hartree-Fock Wavefunction) หรือดิเทอมีแนนท์ของสเลเตอร์ (Slater determinant) มีคุณสมบัติของปฏิสมมาตร (Anti-symmetry)

โดยวิธีประมาณฮาร์ทรีฟอร์คค่าพลังงานที่ได้สามารถเขียนในรูปสมการอินทิกรัลดังนี้

$$E_{HF} = \sum_a \left[\left(a \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \right| a \right) - \sum_{a \neq b} (aa|bb) - \frac{1}{2} (ab|ba) \right] \quad (9)$$

โดย $-\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|}$ คือคอร์ฮามิลโทเนียน (Core Hamiltonian) หรือ h_i

และ $\left(a \left| -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A \frac{Z_A}{|R_A - r_i|} \right| a \right) = (a|h_i|a) = \int dx_1 \chi_a^*(\vec{x}_1) h(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_1)$

$$(aa|bb) = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_a(\vec{x}_1) \chi_b(\vec{x}_2)$$

คือคูลอมบ์อินทิกรัล (Coulomb integral)

$$(ab|ba) = \int d\vec{x}_1 d\vec{x}_2 \chi_a^*(\vec{x}_1) \chi_b^*(\vec{x}_2) r_{12}^{-1} \chi_b(\vec{x}_1) \chi_a(\vec{x}_2)$$

คือเอกซ์เชนจ์อินทิกรัล (Exchange integral)

χ_a, χ_b คือ occupied molecular orbital

ในการหาค่าอินทิกรัลจะต้องทราบ χ_N ก่อน ซึ่งได้มาจาก

$$\hat{f} \chi_a(\vec{x}_1) = \varepsilon \chi_a(\vec{x}_1) \quad (10)$$

โดย χ_i คือสปินออร์บิทัล (spin-orbitals) ของอิเล็กตรอนตัวที่ i

ε คือพลังงานของออร์บิทัล (Orbital energy)

\hat{f} คือตัวดำเนินการฟอร์ค (Fock operator) หรือ

$$\hat{f} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_N \sum_i \frac{Z_N e^2}{r_{iN}} + v_i^{HF} \quad (11)$$

v_i^{HF} คือตัวดำเนินการสนามโดยเฉลี่ย (Mean field operator)

และเมื่อนำหลักการของฟังก์ชันเบซิส (Basis functions) เข้ามาใช้จะทำให้สมการฮาตรีฟอร์คจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปดังนี้

$$\mathbf{F}\mathbf{c} = \mathbf{S}\mathbf{c}\mathbf{E} \quad (12)$$

โดย สมการข้างต้นมีการถูกเรียกว่าสมการรูธานล์-ฮอลล์ (Roothan-Hall equation)

\mathbf{F} คือเมทริกซ์ของฟอร์ค (Fock matrix)

\mathbf{S} คือเมทริกซ์ซ้อนทับ (Overlap matrix)

\mathbf{c} คือเมทริกซ์สัมประสิทธิ์ของออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular orbital coefficient matrix)

\mathbf{E} คือเมทริกซ์พลังงานของออร์บิทัลโมเลกุล (Orbital energy matrix)

โดยการหาค่าสมการที่ 10 นั้นเราต้องรู้ค่าของ $\{\chi_N\}$ ซึ่งสามารถหาได้จากการแก้สมการที่ 10 แบบ Iterative โดยใช้เทคนิคทางคณิตศาสตร์

2.1.2 ทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น (Density Functional Theory)^{8, 10-13}

เนื่องจากในการคำนวณแบบฮาตรีฟอร์คนั้นยังไม่ได้รวมผลคอร์เรเลชันของอิเล็กตรอน (Electron correlation) จึงทำให้นักวิจัยมีการพัฒนาเทคนิคอื่นๆขึ้นมาเพื่อช่วยในการคำนวณใดนหนึ่งในวิธีนั้นคือทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่น

โดยจุดหลักของการใช้ทฤษฎีนี้คือเราสามารถลดความยุ่งยากของการหาฟังก์ชันคลื่นลงแล้วหันไปใช้ความหนาแน่นของอิเล็กตรอน ($\rho(\mathbf{r})$) โดยความหนาแน่นของอิเล็กตรอนมีสมการเป็นดังนี้

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (13)$$

ซึ่งความหนาแน่นอิเล็กตรอนนั้นจะมีพิกัดเพียงแค่ 3 ตำแหน่ง (เช่น x, y, z) เป็นต้น) เท่านั้นในขณะที่ฟังก์ชันคลื่นแบบทั่วไปจะมีพิกัดมากถึง 3N พิกัด (N=จำนวนอิเล็กตรอน) การใช้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนแทนจึงให้ความง่ายต่อการคำนวณกับทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นอย่างมาก

ในด้านของค่าพลังงานของระบบจากทฤษฎีนี้จะอยู่ในรูปแบบของสมการฟังก์ชันนัล (Functional) ที่รับตัวแปรเป็นตัวฟังก์ชัน (Function) ดังนี้

$$E[\rho] = T[\rho] + V_{Ne}[\rho] + V_{ee}[\rho] + V_{NN}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (14)$$

โดย $T[\rho]$ คือพลังงานจลน์ของอิเล็กตรอน

$V_{Ne}[\rho]$ คือพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอนและนิวเคลียส

$V_{ee}[\rho]$ คือพลังงานศักย์ระหว่างอิเล็กตรอน

$V_{NN}[\rho]$ คือพลังงานศักย์ระหว่างนิวเคลียส

$E_{xc}[\rho]$ คือพลังงานจากผลความสัมพันธ์และการสับเปลี่ยน (Exchange-correlation energy functional)

ซึ่งมีเพียงพจน์สุดท้ายของด้านขวามือเท่านั้นที่ไม่มีกำหนดที่แน่นอนเปิดโอกาสให้นักวิจัยสามารถพัฒนาสมการด้านบนได้จากการปรับเปลี่ยนพจน์สุดท้ายนี้เอง

เราสามารถกำหนดหรือสร้างความหนาแน่นอิเล็กตรอนทดสอบ (Trial density) คล้ายกรณีของวิธีการประมาณฮาร์ทรี-ฟอร์คที่สร้างฟังก์ชันคลื่นทดสอบ (Trial wavefunction, Hartree-Fock wavefunction) โดยที่ $\psi_i(\mathbf{r})$ คือคอห์น-ชามออร์บิทัล (Kohn-Sham orbitals) และได้มาจากการแก้สมการคอห์น-ชาม (Kohn-Sham equation) ดังนี้

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + \sum_N \frac{Z_N\rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_N|} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d^3r' + \frac{\delta E_{xc}(\mathbf{r})}{\delta\rho(\mathbf{r})} \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (15)$$

โดยที่

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i |\psi_i^*(\mathbf{r})\psi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (16)$$

ตัวดำเนินการข้างต้นจะเป็นตัวดำเนินการแบบ 1 อิเล็กตรอนเนื่องด้วยคอห์น-ชามออร์บิทัลเป็นฟังก์ชันคลื่นแบบ 1 อิเล็กตรอนโดยกระบวนการหาค่าพลังงานของระบบจากทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นก็ถือว่าเป็นกระบวนการเอสซีเอฟ (SCF procedure) โดยเริ่มจากคาดเดา (Initial guess) ความหนาแน่นอิเล็กตรอนทดสอบ (trial electron density) แล้วนำไปหาฟังก์ชันคลื่น 1 อิเล็กตรอน (Single-electron wavefunction) จากการแก้สมการคอห์น-ชาม เมื่อแก้สมการคอห์น-ชามได้แล้วนำเอาฟังก์ชันคลื่น 1 อิเล็กตรอนไปหาความหนาแน่นอิเล็กตรอนอันใหม่ขึ้นจากนั้นก็เปรียบเทียบความหนาแน่นอิเล็กตรอนอันใหม่

กับเท่า หากมีค่าเท่ากันก็แสดงว่าได้ความหนาแน่นอิเล็กตรอนที่สถานะพื้นแล้วแต่ถ้าไม่เท่ากันก็ทำการปรับเปลี่ยนความหนาแน่นอิเล็กตรอนอันใหม่นั้นแล้วคำนวณซ้ำแบบเดิมจนกว่าจะได้ตามที่ต้องการแล้วค่อยนำไปหาค่าพลังงานต่อไป

จากที่กล่าวไว้ข้างต้นว่า $E_{xc}[\rho]$ นั้นไม่มีรูปแบบสมการที่แน่นอนจึงทำให้มีการพัฒนาตัวฟังก์ชันเพื่อเพิ่มความแม่นยำของการหาค่าพลังงานจากทฤษฎีนั้นเองโดยเราสามารถแบ่งประเภทของฟังก์ชันที่ได้มีการพัฒนาและถูกใช้งานกันจนมาถึงปัจจุบันดังนี้

2.1.2.1 LDA (Local Density Approximation) เป็นฟังก์ชันที่พิจารณา $E_{xc}[\rho]$ จากการใช้โมเดลยูนิฟอร์มของแก๊สอิเล็กตรอน (Uniform electron gas model, Homogeneous gas) โดยตัวฟังก์ชันจะถูกแทน (Represented) ในรูปของ $\rho(\mathbf{r})$ เช่น (exchange) X-alpha, (correlation) VWN, (XC) SWWN เป็นต้น

2.1.2.2 GGA, (Generalized Gradient Approximation) คือฟังก์ชันที่ $E_{xc}[\rho]$ จะขึ้นอยู่กับทั้ง $\rho(\mathbf{r})$ และ $\Delta\rho$ เช่น (exchange) B86, PW91, PBE, (correlation) P86, LYP, PBE, PW91, (XC) BLYP, BP86, PBE, PW91 เป็นต้น

2.1.2.3 m-GGA (meta-Generalized Gradient Approximation) คือฟังก์ชันที่มีการเพิ่มการอนุพันธ์ลำดับที่ 2 (Second derivative) เข้าไปใน $E_{xc}[\rho]$ เพิ่มเติมจากการใช้ $\rho(\mathbf{r})$ และ $\Delta\rho$ เช่น TPSS, Minnesota Functional (M05, M06) เป็นต้น

2.1.2.4 Hybrid (Hybrid Functional) เป็นฟังก์ชันที่เพิ่มการผลเอ็กแซคท์เอ็กซ์เช인지 (Exact exchange) เข้าไปในส่วนฟังก์ชัน GGA หรือ m-GGA เช่น (hybrid) B3LYP, BH&HLYP, B3P86, PBE0, (hybrid-meta) MPWB1K, PW6B95, M06-2X เป็นต้น

2.1.3 เบซิสเซต (Basis set)^{8,9,13,14}

เราสามารถประมาณฟังก์ชันที่ไม่ทราบรูปฟังก์ชันได้จากผลรวมเชิงเส้นของฟังก์ชันที่ทราบรูปฟังก์ชันที่เรียกว่าเบซิสฟังก์ชัน (Basis function) ที่มีสมการแสดงดังนี้

$$\phi_i = \sum_k^M c_{ki} \chi_k \quad (17)$$

โดย ϕ_i คือออร์บิทัลโมเลกุล (Molecular orbital) หรือฟังก์ชันที่ยังไม่ทราบรูป

c_{ki} คือค่าสัมประสิทธิ์ของแต่ละฟังก์ชันเบซิส

χ_k คือเบซิสฟังก์ชัน (Basis function) หรือออร์บิทัลอะตอม (Atomic orbital) ที่มี 1 อิเล็กตรอน

ในกรณีของอะตอมและโมเลกุลตัวเบซิสฟังก์ชันที่นิยมมีใช้ดังนี้

2.1.3.1 ออร์บิทัลชนิดสเลเตอร์ (Slater-type orbitals) เป็นฟังก์ชันที่พิจารณาด้วยฟังก์ชันพิกัดแบบทรงกลม (Spherical polar coordinates) และมีเลขชี้กำลังออร์บิทัลเป็นกำลังหนึ่งซึ่งทำให้ออร์บิทัลนี้ถูกเรียกว่าออร์บิทัลคล้ายอะตอมไฮโดรเจน (H atom-like orbitals) โดยมีรูปสมการดังนี้

$$\chi_{\zeta nlm}^{STO}(r, \theta, \varphi) = N Y_{l,m}(\theta, \varphi) r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (18)$$

โดย ζ คือเลขชี้กำลังของออร์บิทัล (Orbital exponent)

n คือเลขควอนตัมหลัก (Principle quantum number)

l, m คือเลขโมเมนตัมเชิงมุมควอนตัม (Angular momentum quantum number)

N คือค่าคงที่ที่ทำให้ปกติ (Normalized constant)

$Y_{l,m}(\theta, \varphi)$ คือฟังก์ชันพิกัดทรงกลมที่ได้จากผลเฉลยของอะตอมไฮโดรเจน

r คือส่วนรัศมีของออร์บิทัล

2.1.3.2 ออร์บิทัลชนิดเกาส์เซียน (Gaussian-type orbitals) เป็นฟังก์ชันที่มีเลขชี้กำลังเป็นกำลังสองเลยทำให้รูปร่างฟังก์ชันจะไม่เหมือนกับอะตอมไฮโดรเจนออร์บิทัลแล้วและง่ายต่อการคำนวณมากกว่าแบบสเลเตอร์ โดยมีสมการแสดงดังนี้

$$\chi_{abc}^{GTO}(x, y, z) = N x^a y^b z^c e^{-ar^2} \quad (19)$$

ถึงแม้การคำนวณจะง่ายกว่าแบบสเลเตอร์แต่ยังมีค่าผิดพลาด (Error) ที่มากกว่าแบบสเลเตอร์จึงต้องมีการใช้ฟังก์ชันเกาส์เซียนมารวมกันมากกว่าหนึ่งฟังก์ชันเพื่อให้มีความแม่นยำใกล้เคียงกับแบบสเลเตอร์โดยฟังก์ชันนี้ถูกเรียกว่าออร์บิทัลเกาส์เซียนแบบคอนทราคชัน (Contraction GTO) โดยมีสมการแสดงดังนี้

$$\chi^{CGTO} = \sum_i d_i \chi_i^{GTO} \quad (20)$$

โดย d_i คือสัมประสิทธิ์คอนทราคชัน (Contraction coefficient) โดยหนึ่งในฟังก์ชันที่เป็นที่รู้จักการใช้หลักการรวมกันคือ STO-3G ที่ใช้ออร์บิทัลเกาส์เซียน 3 ฟังก์ชันมารวมกันเพื่อเลียนแบบออร์บิทัลสเลเตอร์หรือ 6-31G ที่ใช้ออร์บิทัลแกนหลัก (Core orbitals) ใช้ออร์บิทัลเกาส์เซียนแบบหดตัวที่รวมจากออร์บิทัลเกาส์เซียน 6 ฟังก์ชันส่วนวาเลนซ์ออร์บิทัลจะใช้ 2 ออร์บิทัล โดยหนึ่งในนั้นจะเป็นผลรวมของ 3 เกาส์เซียนออร์บิทัลและที่เหลือคือ 1 เกาส์เซียนออร์บิทัลธรรมดา

นอกจากนี้เรายังสามารถแบ่งประเภทของฟังก์ชันเบซิสนี้โดยแบ่งตามฟังก์ชันที่เสริมเข้าไปเพิ่มได้ดังนี้

- เซตฟังก์ชันเบสิสมินิมัล (Minimal basis set) ใช้ 1 ฟังก์ชันฐาน (STO, GTO or CGTO) ต่อ 1 ออร์บิทัลอะตอมเช่น อะตอม C มี 5 ออร์บิทัลก็ใช้ 5 ฟังก์ชัน ตัวอย่างของฟังก์ชันนี้ได้แก่ STO, GTO, STO-3G

- เซตฟังก์ชันเบสิสแบบสปลิตวาเลนซ์ (Split valence basis set) โดยจะใช้ 2 ฟังก์ชันฐานสำหรับออร์บิทัลชั้นนอก โดยมีค่าเซต้า (ζ) ที่แตกต่างกันเช่น C อะตอมมี 5 ออร์บิทัลก็ใช้ 1 ฟังก์ชันสำหรับ 1-s ออร์บิทัลและ 2 ฟังก์ชันต่อออร์บิทัลสำหรับ 2-s, 2-p_x, 2-p_y, 2-p_z รวมเป็น 9 ฟังก์ชันหรือจะเป็นในแบบกรณีของ 6-31G ก็จัดว่าเป็นแบบสปลิตวาเลนซ์เช่นกัน ตัวอย่างของฟังก์ชันนี้ได้แก่ 3-21G, 6-31G, 6-311G เป็นต้น

- เซตฟังก์ชันเบสิสแบบโพลาไรซ์ (Polarized basis set) เป็นการเพิ่มฟังก์ชันที่ต้องการเข้าไปเพิ่มให้กับออร์บิทัลชั้นนอก เนื่องจากเมื่อออร์บิทัล 2 ออร์บิทัลเข้ามาใกล้กันก็สามารถเกิดผสม (Mix) หรือบิด (Distort) รูปร่างเช่น 6-31G** ที่มีความเท่ากันกับ 6-31G(d,p) ที่เพิ่ม d ออร์บิทัลให้กับ p ออร์บิทัลทั้งออร์บิทัลหลักและออร์บิทัลชั้นนอกเป็นต้น

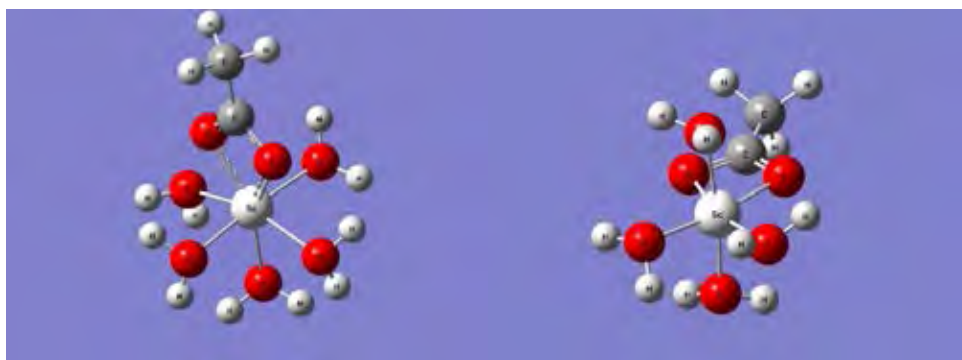
- เซตฟังก์ชันเบสิสแบบดิฟฟิวส์ (Diffuse basis set) เอาไว้ใช้กับระบบที่อิเล็กตรอนอยู่ไกลจากนิวเคลียสเช่น ไอออนลบ (Anion) โดยการใส่สัญลักษณ์ + สำหรับออร์บิทัลชั้นนอกและ ++ สำหรับทั้งออร์บิทัลหลักและชั้นนอก

- เซตฟังก์ชันเบสิสแบบคอร์ริเลชัน-คอนซิสเทนท์ (Correlation-Consistent basis set) โดยสามารถเขียนย่อออกมาเป็น cc-pVXZ (X=2 (Double), 3 (Triple), ...) โดย cc-p ย่อจาก Correlation consistent polarized ตามลำดับและเลข X บอกถึงจำนวนค่าเซต้า (X=2 คือ 2 ζ) ส่วน V บ่งบอกว่าใช้กับออร์บิทัลชั้นนอกหรือก็คือช่วยให้มีการคิดถึงผลการเปลี่ยนรูปของออร์บิทัลได้นั่นเองและสามารถนำไปใช้เพื่อคำนวณหาจุดจำกัดฟังก์ชันเบสิสแบบสมบูรณ์ (Complete basis set limit) ได้

2.2 โครงสร้างสารประกอบเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชัน

โลหะทรานซิชันที่ใช้ในการคำนวณมีทั้งหมด 10 ชนิดคือ Sc(III), Ti(IV), V(V), Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) และ Zn(II) เนื่องจากสถานะออกซิเดชันเหล่านี้เป็นสถานะออกซิเดชันทั่วไป (common oxidation state) และพบเห็นได้ง่ายในงานวิจัยอื่นๆ ซึ่งถ้าหากมีโลหะชนิดไหนที่มีสถานะทั่วไปมากกว่า 1 แบบ ก็จะใช้สถานะที่มีค่าสปินมัลติพลิตี (spin multiplicity) ที่มีค่าใกล้เคียงกับ 1 มากที่สุดเพื่อลดความซับซ้อนและเวลาในการคำนวณหรือโลหะบางชนิดมีสถานะทั่วไปที่เสถียรมากอยู่แล้วโดยที่ค่าสปินมัลติพลิตีไม่เท่ากับ 1 ก็ให้ใช้เลขออกซิเดชันนั้นได้เลย

ในส่วนลิแกนด์เป็นอะซิเตตไอออนกับน้ำโดยจำนวนของโมเลกุลน้ำจะแตกต่างกันระหว่างโครงสร้างแบบมอนอเดนเทตและไบเดนเทตโดยมีโมเลกุลน้ำอยู่ 5 และ 4 โมเลกุลตามลำดับ โดยมีรูปตัวอย่างเป็นรูปที่ 1 และ รูปที่ 2 โดยใช้สารเชิงซ้อนของโลหะ Sc(III) เป็นตัวอย่าง



รูปที่ 1 ตัวอย่างโครงสร้างสารเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทต ($[M(n)(H_2O)_5(CH_3COO)]^{(n-1)+}$) (ซ้าย) และไบเดนเทต

($[M(n)(H_2O)_4(CH_3COO)]^{(n-1)+}$) (ขวา) ก่อนการนำไปทำการปรับโครงสร้างความเสถียร (optimization)

(ใช้โลหะ (Sc(III)) เป็นตัวอย่าง)

บทที่ 3

วิธีการคำนวณ

3.1 วิธีคำนวณเชิงคอมพิวเตอร์

ขั้นตอนการคำนวณหาโครงสร้างที่เสถียรสุดมีดังนี้

1. ใช้โปรแกรมเกาส์วิว (Gaussview) ซึ่งเป็นโปรแกรมเสริมที่มีมากับโปรแกรมเกาส์เซียนสร้างโมเลกุลตามรูปที่ 1 ขึ้นมาให้ครบกับโลหะทั้ง 10 ชนิดโดยทุกกรณี
2. ใช้คำสำคัญ (Keywords) ในการตั้งการคำนวณดังนี้ opt/M062X/cc-pVXZ (X = D, T, Q)/geom=connectivity โดยจะแบ่งการคำนวณออกเป็น 2 กรณีคือในสถานะแก๊ส (Gas phase) และในสถานะสารละลาย (Solution phase) ซึ่งเพิ่มคำสำคัญ scrf=(solvent=water) เข้าไปสำหรับสถานะสารละลาย
3. สุดท้ายเราจะมีโครงสร้างทั้งหมด 40 โครงสร้างโดยแบ่งเป็นสารเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทตในสถานะแก๊ส 10 โครงสร้าง, สารเชิงซ้อนแบบไบเดนเทตในสถานะแก๊ส 10 โครงสร้าง, สารเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทตในสถานะสารละลาย 10 โครงสร้างและสารเชิงซ้อนแบบไบเดนเทตในสถานะสารละลาย 10 โครงสร้าง
4. โดยทุกโครงสร้างก็จะถูกนำไปคำนวณด้วยโปรแกรมเกาส์เซียน 09 (Gaussian 09) โครงสร้างละ 3 เบซิสเซต (Basis set) ก็คือ cc-pVDZ, cc-pVTZ, และ cc-pVQZ โดยการส่งไฟล์เข้าไปคำนวณในเครื่องข่ายเครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย
5. หลังจากที่คำนวณค่าพลังงานรวมของทั้ง 40 โครงสร้างโครงสร้างละ 3 เบซิสเซตแล้วให้คำนวณพลังงานรวมของไอออนของโลหะทั้ง 10 ชนิดรวมทั้งลิแกนด์ทุกตัว (โมเลกุลน้ำและไอออนอะซีเตต) ด้วยโดยใช้ทั้ง 3 เบซิสเซตในการคำนวณ
6. จากนั้นนำค่าพลังงานรวมของแต่ละโครงสร้างสารเชิงซ้อน, ไอออนของโลหะ,และลิแกนด์ไปคำนวณ complete basis set limit (CBS) โดยดูได้จากหัวข้อ 3.2
7. เมื่อคำนวณค่าพลังงานรวมและ CBS ได้แล้วก็จะใช้สมการที่ 21 ในการหาค่าพลังงานความเสถียรของสารเชิงซ้อน (Complex stabilization energy, CSE) ดังนี้

$$CSE = E(metal^{n+}) + nE(H_2O) + E(CH_3COOH^-) - E(complex) \quad (21)$$

8. จากนั้นนำ CSE ของแบบไบเดนเทตมาหักลบกับแบบมอนอเดนเทตเพื่อหาพลังงานสัมพัทธ์ CSE ของแต่ละไอออนโลหะเพื่อดูว่าโลหะแต่ละชนิดจะเกิดเชิงซ้อนกับลิแกนด์อะซีเตตแบบมอนอเดนเทตหรือไบเดนเทตได้เสถียรกว่ากัน โดยทำทั้งในสถานะแก๊สและสารละลาย

9. จากนั้นเราสามารถหาค่าพลังงาน CSE ที่ต่ำสุดที่คำนวณได้จากแต่ละเบซิสเซตไปหักลบกับค่าพลังงาน CSE ของโลหะอื่นในเบซิสเซตเดียวกันเพื่อเทียบว่าในไอออนโลหะทั้ง 10 ชนิดโลหะชนิดไหนที่สามารถเกิดเชิงซ้อนกับลิแกนด์อะซีเทตได้เสถียรที่สุด

3.2 การคำนวณ Complete basis set (CBS) limit¹⁵⁻¹⁷

ค่าพลังงานที่เราคำนวณจากวิธีเคมีควอนตัมส่วนใหญ่ความแม่นยำขึ้นอยู่กับทางเลือกเบซิสเซต (Basis set) โดยยิ่งเบซิสเซตมีขนาดใหญ่ก็จะเพิ่มความแม่นยำในการคำนวณค่าพลังงานมากขึ้น ซึ่ง CBS หมายถึงเบซิสเซตที่ทำให้ผลการคำนวณแม่นยำที่สุดภายใต้ระเบียบวิธีนั้นๆ โดยการคำนวณ CBS สามารถประมาณโดยใช้วิธีการเชิงคณิตศาสตร์ที่เรียกว่าการเอ็กซ์ตริวโพลชัน (Extrapolation) โดยงานวิจัยนี้สามารถใช้วิธีการนี้ได้เนื่องจากเซตเบซิสที่เลือก (cc-pVXZ) ใช้โดยเราสามารถขยายขนาดของเบซิสเซตด้วยการขยายเลขคาร์ดินัล (X) นั่นเอง โดยมีสมการสำหรับการเอ็กซ์ตริวโพลชันตามงานวิจัยของ Helgaker และคณะ¹⁷ ดังนี้

$$E_X = E_\infty + AX^{-\alpha} \quad (22)$$

โดยที่ E_X คือค่าพลังงานรวม (Total energy) ของสารเชิงซ้อน

E_∞ คือค่าพลังงาน CBS

A และ α คือค่าฟิตติ้งพารามิเตอร์ (Fitting parameter)

X คือเลขคาร์ดินัล (Cardinal number) ของฟังก์ชันเบซิส ($X = 2$ คือ cc-pVDZ, $X = 3$ คือ cc-pVTZ, $X = 4$ คือ cc-pVQZ)

จากการพลอตกราฟค่าพลังงาน E_X vs X และใช้วิธีการเชิงคณิตศาสตร์หาค่าฟิตติ้งพารามิเตอร์เราก็จะหาค่าพลังงาน CBS ได้นั่นเอง แต่ว่าวิธีการนี้เป็นวิธีการที่ใช้เวลาสูงโดย Vasilyev V.¹⁶ ได้จัดทำเว็บไซต์ (web sites) ที่เกี่ยวกับการคำนวณหาค่าพลังงาน CBS โดยใช้ชื่อว่า Complete Basis Set Extrapolation Calculator และเผยแพร่ไว้เป็นสาธารณะ จึงได้สร้างความสะดวกเป็นอย่างมากให้กับทางผู้วิจัยให้หาค่าพลังงาน CBS ไว้สำหรับนำมาหาค่าพลังงานความเสถียรการเกิดเชิงซ้อนต่อไป

3.3 อุปกรณ์และโปรแกรมที่เกี่ยวข้อง

2.3.1 เครื่องคอมพิวเตอร์

1) เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย (server computer) ของหน่วยปฏิบัติการเคมีคอมพิวเตอร์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

2) เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล (personal computer) สำหรับเชื่อมต่อ รับส่งข้อมูลกับคอมพิวเตอร์แม่ข่าย

2.3.2 ระบบปฏิบัติการ

1) เครื่องคอมพิวเตอร์แม่ข่าย: ระบบปฏิบัติการ CentOS รุ่นที่ 6.5

2) เครื่องคอมพิวเตอร์ส่วนบุคคล: ระบบปฏิบัติการ windows 10.0

2.3.3 โปรแกรมที่เกี่ยวข้อง

1) SSH Secure Shell Client โปรแกรมสำหรับเชื่อมต่อกับคอมพิวเตอร์แม่ข่ายเพื่อรับส่งงานที่ต้องการการคำนวณทั้งหมด โดยมีระบบชุดคำสั่ง (command line) แบบ UNIX เพื่อใช้งานโปรแกรมเป็นหลัก

2) Visualization software: GaussView โปรแกรมสร้างไฟล์อินพุต (.gjf) และตรวจสอบไฟล์ผลคำนวณ (.log) สำหรับโปรแกรม Gaussian

3) Gaussian 09 (G09) โปรแกรมสำหรับใช้ในการคำนวณทางควอนตัม

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

ค่าพลังงานรวมของไอออนโลหะ ลิแกนด์และสารเชิงซ้อน ทั้งในสถานะแก๊สและสารละลายทั้งหมดอยู่ในภาคผนวกตาราง A1-A6 และอาศัยสมการที่ 21 ก็จะสามารถหาค่า CSE ของสารเชิงซ้อนแต่ละโครงสร้างทั้งในสถานะแก๊สและในตัวทำละลายน้ำ โดยคำนวณด้วยเบสิสเซต cc-pVDZ, cc-pVTZ และ cc-pVQZ ดังแสดงในตารางที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

ตารางที่ 1 ค่าพลังงาน CSE จากแต่ละเบสิสเซตแบบมอนอเดนเทต

Monodentate	CSE (eV)					
	cc-pVDZ		cc-pVTZ		cc-pVQZ	
	Gas phase	Aqueous phase	Gas phase	Aqueous phase	Gas phase	Aqueous phase
Sc(III)	-42.00654094	-10.47929049	-39.76306666	-8.186557167	-39.26004429	-7.697215517
Ti(IV)	-72.97159875	-20.74372847	-69.3685369	-17.15126529	-68.85713793	-16.65607779
V(V)	-120.5875527	-43.78845816	-114.3915963	-37.6889351	-113.8785754	-37.20298878
Cr(III)	-47.44736449	-12.90570502	-45.50610784	-10.83581612	-45.04600832	-10.39270604
Mn(II)	-28.33487506	-9.28374875	-26.63033551	-7.532371697	-26.15116978	-7.076963147
Fe(III)	-51.21975705	-14.99144301	-49.40782882	-13.04013158	-48.75087553	-12.68335564
Co(II)	-28.62836656	-9.090603893	-26.96328626	-7.356347434	-26.50003702	-6.924823416
Ni(II)	-27.79040632	-26.36086223	-26.15555162	-6.302736603	-25.70184922	-5.848838287
Cu(II)	-27.69227767	-26.22872314	-26.09417876	-7.471786612	-25.65061697	-9.337574904
Zn(II)	-27.12150612	-23.52098379	-25.60788227	-5.207496146	-25.18040812	-4.794876973

ตารางที่ 2 ค่าพลังงาน CSE จากแต่ละเบสิสเซตแบบไบเดนเทต

Bidentate	CSE (eV)					
	cc-pVDZ		cc-pVTZ		cc-pVQZ	
	Gas phase	Aqueous phase	Gas phase	Aqueous phase	Gas phase	Aqueous phase
Sc(III)	-40.09570311	-9.271151019	-38.11932441	-7.280909956	-37.69313735	-6.868658646
Ti(IV)	-70.39118072	-19.09410614	-67.09063144	-15.8356101	-66.65871191	-15.39739746
V(V)	-129.239978	-41.6922277	-123.2118032	-35.9898678	-122.7092384	-35.48703672
Cr(III)	-45.95831256	-11.76457959	-44.24240349	-10.00700491	-43.84870642	-9.630287823
Mn(II)	-27.1296788	-8.382901311	-25.69129849	-6.872502712	-25.28037851	-6.475110674
Fe(III)	-49.68117467	-14.0500661	-48.09093789	-12.3906413	-47.67744018	-11.99816826

Co(II)	-27.47502135	-8.144271245	-26.05116321	-6.670673067	-25.65421792	-6.275145826
Ni(II)	-26.58854591	-25.43199603	-25.16659066	-5.613354955	-24.78121892	-5.227181632
Cu(II)	-26.60790328	-25.3279138	-25.22784215	-9.082472701	-24.84592027	-8.726498857
Zn(II)	-26.04494793	-22.50893236	-24.61518166	-2.21092962	-24.25934625	-4.243258642

ตารางที่ 3 ค่าพลังงาน CSE ณ CBS limit ของสารเชิงซ้อนที่แสดงในตารางที่ 1 และ 2

complexes	CSE _{CBS} (eV.)			
	Gas phase		Aqueous phase	
	monodentate	bidentate	monodentate	bidentate
Sc(III)	-38.89602033	-37.38445041	-7.359938386	-6.583119426
Ti(IV)	-68.4958177	-66.35174827	-16.31920562	-15.08871718
V(V)	-113.5501775	-122.3772186	-36.90901644	-35.14244009
Cr(III)	-44.72820264	-43.5801533	-10.1065884	-9.383699432
Mn(II)	-26.32482396	-25.50229203	-7.266376355	-6.703861288
Fe(III)	-49.46689773	-48.63756023	-14.48639211	-13.70928417
Co(II)	-26.73290782	-25.93786103	-7.21639147	-6.576401477
Ni(II)	-25.95617893	-25.09467538	-5.707050709	-5.140307264
Cu(II)	-26.0094319	-25.25297414	-9.191246289	-8.621463331
Zn(II)	-26.37163572	-25.53027922	-4.642247014	-4.173717933

โดยจกตารางที่ 1, 2 และ 3 จะสังเกตได้ว่าค่าพลังงาน CSE แต่ละเบซิสเซตแบบมอนอเดนเทตจะมีค่าต่ำกว่าแบบไบเดนเทตหมดยกเว้นเพียงกรณีของโลหะ V(V) ที่มีค่าพลังงาน CSE ของแบบไบเดนเทตที่ต่ำกว่าหรือก็คือโลหะ V(V) ในสถานะแก๊ส จะเกิดเชิงซ้อนแบบไบเดนเทตได้เสถียรกว่าแบบมอนอเดนเทตและเราสามารถเห็นผลตรงนี้ได้ชัดเจนขึ้นหากนำค่าพลังงาน CSE ของแบบไบเดนเทตมาหักลบกับแบบมอนอเดนเทตเป็นค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE ดังตารางที่ 4 และ 5

ตารางที่ 4 ค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE ณ CBS limit

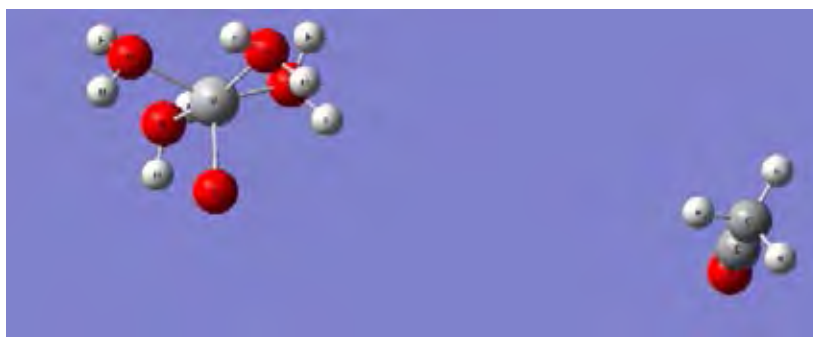
Complexes	Relative energy, Δ CSE _{CBS} (bidentate - monodentate) (eV.)	
	Gas phase	Solution phase
Sc(III)	1.511569918	0.77681896
Ti(IV)	2.14406943	1.230488443
V(V)	-8.827041074	1.766576346
Cr(III)	1.148049341	0.722888966
Mn(II)	0.822531928	0.562515067

Fe(III)	0.829337498	0.777107945
Co(II)	0.795046786	0.639989993
Ni(II)	0.861503545	0.566743445
Cu(II)	0.756457761	0.569782958
Zn(II)	0.8413565	0.468529082

ตารางที่ 5 ค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE ของแต่ละเซตเบซิส

complexes	Relative energy, Δ CSE (bidentate - monodentate) (eV)					
	cc-pVDZ		cc-pVTZ		cc-pVQZ	
	Gas phase	Solution phase	Gas phase	Solution phase	Gas phase	Solution phase
Sc(III)	1.910837823	1.208139475	1.643742245	0.905647211	1.566906942	0.828556872
Ti(IV)	2.580418032	1.649622334	2.277905462	1.315655192	2.198426027	1.258680333
V(V)	-8.652425284	2.09623046	-8.820206885	1.699067299	-8.830662981	1.71595206
Cr(III)	1.489051933	1.141125426	1.263704351	0.828811208	1.197301897	0.762418213
Mn(II)	1.205196255	0.900847439	0.939037022	0.659868984	0.870791268	0.601852473
Fe(III)	1.538582388	0.941376909	1.31689093	0.649490286	1.073435351	0.685187373
Co(II)	1.153345212	0.946332648	0.912123047	0.685674367	0.845819098	0.64967759
Ni(II)	1.20186041	0.928866197	0.988960954	0.689381648	0.920630301	0.621656655
Cu(II)	1.084374392	0.900809343	0.866336608	0.668511596	0.804696692	0.611076048
Zn(II)	1.07655819	0.874677151	0.992700616	2.996566526	0.921061874	0.551618331

โดยจากตารางที่ 4 และ 5 นั้นจะพบได้ว่าค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE มีลักษณะหรือแนวโน้มเหมือนกันทั้งแบบ CBS และแต่ละเบซิสเซตคือมีค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE เป็นค่าบวกซึ่งหมายความว่าเกิดการเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทตจะมีความเสถียรมากกว่า (หรือมีพลังงาน CSE ที่ต่ำกว่า) แต่จากตารางที่ 5 จะสังเกตได้ว่าค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE ของโลหะ V(V) ในสถานะแก๊สมีค่าที่ติดลบซึ่งตรงกับที่วิเคราะห์ไว้จากการดูค่าพลังงาน CSE จากตารางที่ 1, 2 และ 3 โดยโครงสร้างหลังการปรับโครงสร้างเสถียร (Optimization) ของสารเชิงซ้อนของโลหะ V(V) นั้นไม่เป็นออกตะฮีดรัลตามรูปที่ 3



รูปที่ 2 โครงสร้างของสารเชิงซ้อนของโลหะ V(V) แบบไบเดนเทตในสถานะแก๊สหลังทำการปรับโครงสร้างเสถียร (Optimization) จึงทำให้ผู้วิจัยไม่มั่นใจว่าจะสรุปโดยเด็ดขาดว่าในสถานะแก๊สนั้นมีเพียงโลหะ V(V) เท่านั้นที่จะเกิดเชิงซ้อนเป็นแบบไบเดนเทตแทนแบบมอนเดนเทตเพราะจากรูปที่ 2 จะเห็นว่าอะซีเทตเกิดการแยกตัวออกมาไม่ยอมเกิดเชิงซ้อน และเนื่องจากการวิจัยของ Sukrat และ Parasuk⁷ ที่ศึกษาการเกิดเชิงซ้อนของโลหะ Cu(II) กับโมเลกุลน้ำและได้ข้อสรุปว่าโครงสร้างที่เสถียรที่สุดนั้นคือพีระมิดฐานสี่เหลี่ยม (Square pyramid) หรือมีโมเลกุลของน้ำจำนวน 5 โมเลกุลนั่นเองซึ่งโครงสร้างแบบออกตะฮีดรัลของสารเชิงซ้อนแบบมอนเดนเทตของงานวิจัยนี้ตามรูปที่ 1 (ซ้าย) $[M(n)(H_2O)_5(CH_3COO)]^{(n-1)+}$ มีจำนวนโมเลกุลน้ำจำนวน 5 โมเลกุล ดังนั้นลิแกนด์อะซีเทตจึงสามารถเกิดเชิงซ้อนเพิ่มได้อีก 1 โมเลกุล ทำให้โครงสร้างตามรูปที่ 1 (ซ้าย) หรือแบบมอนเดนเทตมีความเสถียรมากกว่าแบบไบเดนเทต ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมุมระหว่างลิแกนด์-ไอออนโลหะ-ลิแกนด์ (L-M-L) ในกรณีออกตะฮีดรัลนั้นมีค่าอยู่ที่ประมาณ 90° แต่มุมระหว่างอะตอมออกซิเจน-คาร์บอน-ออกซิเจน (O=C-O) นั้นมีค่าอยู่ที่ประมาณ 120° ดังนั้นถ้าลิแกนด์อะซีเทตเกิดเชิงซ้อนแบบไบเดนเทตก็จะทำให้เกิดความเสถียรที่ต่ำกว่าแบบมอนเดนเทตเพราะอาจเกิดความเครียดของพันธะในตัวลิแกนด์อะซีเทตและทำให้เกิดการแยกตัวออกมาตามรูปที่ 2 นั่นเอง ในกรณีของสารเชิงซ้อนของโลหะ V(V) แบบไบเดนเทตในสถานะแก๊สนั้นจากรูปที่ 2 จะเห็นว่ามีการบิดโครงสร้างให้กลายเป็นแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมหรือก็คือโลหะ V(V) ในสถานะแก๊สนั้นพยายามที่จะเกิดเชิงซ้อนเป็นแบบมอนเดนเทต สรุปได้ว่าการคำนวณค่าพลังงานสัมพัทธ์นั้นโลหะแต่ละตัวชอบที่จะเกิดเชิงซ้อนกับลิแกนด์อะซีเทตเป็นแบบมอนเดนเทตมากกว่าแบบไบเดนเทตทั้งในสถานะแก๊สและตัวทำละลายน้ำ แม้กระทั่งในกรณีของโลหะ V(V) ในสถานะแก๊สที่จากรูปที่ 2 แสดงให้เห็นว่ามีการพยายามปรับโครงสร้างให้สามารถเกิดเชิงซ้อนเป็นแบบมอนเดนเทตได้

แต่เนื่องจากค่าพลังงาน CSE นั้นบ่งบอกได้แค่ว่าตัวลิแกนด์กับโลหะนั้นมีความเสถียรมากน้อยแค่ไหนที่จะเกิดในโครงสร้างใดๆ แต่หลังจากที่เกิดเชิงซ้อนแล้วนั้นเราจำเป็นต้องใช้ค่าพลังงานสัมพัทธ์ระหว่างพลังงานรวมของตัวสารเชิงซ้อนระหว่างในสถานะแก๊สและตัวทำละลายน้ำโดยค่าพลังงานสัมพัทธ์จัดอยู่ในตารางที่ 6 โดยจะใช้ค่าพลังงาน ณ CBS เป็นตัวชี้วัด ดังนี้

ตารางที่ 6 ค่าพลังงานสัมพัทธ์ของพลังงานรวมสารเชิงซ้อนทั้งแบบมอนอเดนเทตและไบเดนเทต

complexes	Table 2 relative Total energy of complex, ΔE_{total} (gas-aqueous) at CBS (eV)	
	monodentate	Bidentate
Sc(III)	7.537556692	8.108996008
Ti(IV)	16.70779714	17.44250484
V(V)	29.9053242	19.10239999
Cr(III)	7.646402276	7.89130484
Mn(II)	2.31296866	2.394602848
Fe(III)	8.054573216	7.918516236
Co(II)	2.367391452	2.31296866
Ni(II)	2.258545868	2.394602848
Cu(II)	2.285757264	2.285757264
Zn(II)	2.204123076	2.394602848

จากตารางที่ 6 จะพบว่าค่าพลังงานสัมพัทธ์ออกมาเป็นค่าบวกทั้งหมดแสดงว่าสารเชิงซ้อนนั้นไม่ว่าในแบบมอนอเดนเทตหรือไบเดนเทตก็จะมีวามเสถียรในสถานะตัวทำละลายน้ำมากกว่าในสถานะแก๊สซึ่งก็เป็นส่วนที่ช่วยบอกว่าเพราะสารเชิงซ้อนของโลหะ V(V) ในสถานะแก๊สนั้นไม่สามารถคงสภาพการเป็นสารเชิงซ้อนเอาไว้ได้แต่เมื่ออยู่ในสถานะตัวทำละลายน้ำก็สามารถมีสภาพเป็นสารเชิงซ้อนได้ตามปกติ

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

จากการคำนวณเพื่อหารูปแบบการเกิดเชิงซ้อนของโลหะทรานซิชันคาบแรกทั้ง 10 ตัวกับลิแกนด์อะซีเตตทั้งในสถานะแก๊สและสถานะตัวทำละลายน้ำโดยใช้การหาค่าพลังงานออปติไมเซชัน (Optimization energy) จากการคำนวณด้วยทฤษฎีฟังก์ชันนัลความหนาแน่นซึ่งใช้ฟังก์ชันนัล M06-2X ร่วมกับ 3 เซตเบซิสแบบคอร์รีเลชัน-คอนซิสเทนท์ (cc-pVDZ, cc-pVTZ, และ cc-pVQZ) โดยจากเซตเบซิสที่เลือกใช้ทำให้สามารถทำการคำนวณ complete basis set limit (CBS) ได้รวมทั้งค่าพลังงาน CSE และค่าพลังงานสัมพัทธ์ CSE ก็สามารถถูกคำนวณออกมาทำให้พบว่าสารเชิงซ้อนของโลหะทุกชนิดทั้งในสถานะแก๊สและตัวทำละลายน้ำเกิดเชิงซ้อนกับลิแกนด์อะซีเตตเป็นแบบมอนอเดนเทตได้เสถียรกว่าแบบไบเดนเทต ซึ่งเป็นเพราะรูปแบบโครงสร้างแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมระหว่างโมเลกุลน้ำและโลหะนั้นมีความเสถียรมากดังนั้นการเกิดเชิงซ้อนเพิ่มกับลิแกนด์อะซีเตตอีกหนึ่งพันธะให้กลายเป็นโครงสร้างออกตะฮีดรัลแบบมอนอเดนเทตจึงมีความเสถียรที่สุดเพราะจะไม่ทำให้รูปแบบพีระมิดฐานสี่เหลี่ยมระหว่างโมเลกุลน้ำกับโลหะเสียไปรวมทั้งการเกิดเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทตนั้นจะไม่ไปทำให้โครงสร้างออกตะฮีดรัลนั้นมีการเปลี่ยนแปลงไปเท่ากับแบบไบเดนเทต และสารเชิงซ้อนทุกตัวทั้งที่เกิดเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทตและไบเดนเทตกับอะซีเตตจะสามารถคงสภาพสารเชิงซ้อนในสถานะตัวทำละลายน้ำได้ดีกว่าในสถานะแก๊ส อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ยังมีข้อบกพร่องอยู่อีกมากเช่น ถ้าเปลี่ยนรูปแบบโครงสร้างจากออกตะฮีดรัลไปเป็นโครงสร้างอื่นแล้วจะยังให้ผลเหมือนเดิมหรือไม่และสถานะออกซิเดชันของโลหะจะส่งผลต่อความเสถียรของสารเชิงซ้อนหรือไม่ รวมทั้งอาจต้องทำการเพิ่มชนิดลิแกนด์เข้ามาในการวิจัยด้วย งานวิจัยนี้จึงเปิดโอกาสให้มีการพัฒนาเพิ่มเติมในอนาคตสำหรับผู้สนใจทุกคน

เอกสารอ้างอิง

1. Jasiewicz, B. et al. Synthesis and Structural Characterization of Zinc(II) acetate complex with α -isosparteine. *J. Mol. Struct.* **2008**, *875*, 152-159.
2. Groenewold, G. S. et al. Variable Denticity in Carboxylate Binding to the Uranyl Coordination Complexes. *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2010**, *21*, 719-727.
3. Hyslop, J. S. et al. Synthesis and characterization of $[\text{Zn}(\text{acetate})_2(\text{amine})_x]$ compounds ($x = 1$ or 2) and their use as precursors to ZnO. *Mater. Sci. Semicond. Process.* **2015**, *38*, 278-289.
4. Kitagawa, Y. et al. Theoretical studies on magnetic interactions of the metal dimers and their acetate complexes. *Polyhedron.* **2001**, *20*, 1189-1196.
5. Abd El-Hadi, A. K.; Helmy, S. Studies on Cr III-cellulose acetate complexes. *Polym. Degrad. Stab.* **1993**, *40*, 121-124.
6. Nara, M. et al. Correlation between the Vibrational Frequencies of the Carboxylate Group and the Types of Its Coordination to a Metal Ion: An ab Initio Molecular Orbital Study. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19812-19817.
7. Sukrat, K.; Parasuk, V. Importance of hydrogen bonds to stabilities of copper-water complexes. *Chem. Phys. Lett.* **2007**.
8. Parasuk V. Quantum Mechanical Calculations and Applications in Chemistry.
9. Shepler B. Introduction to Computational Quantum Chemistry, Chem. 334, spring **2006**. [powerpoint lecture note]
10. Sholl D. S.; Steckel J. A. Density functional theory: a practical introduction, *John Wiley & Sons*, **2009**, Hoboken, New Jersey, ISBN: 978-0-470-37317-0.
11. Koch W.; Holthausen M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory (2nd), *Wiley-VCH*, **2001**, ISBNs: 3-527-30372-3 (Softcover); 3-527-60004-3 (Electronic).
12. Truhlar D. G. Density Functional Theory, Chemistry Department Seminar, Department of Chemistry, University of Minnesota, **2009**. [seminar lecture notes]
13. Sherrill C. D. Basis Sets in Quantum Chemistry, School of Chemistry and Biochemistry, Georgia Institute of Technology. [Lecture notes]
14. Boekfa B. Basis sets, Computer Simulation in Chemistry Computer Simulation in Chemistry and Chemical Engineering. [Lecture notes]

15. Vongachariya A.; Tantiwattanakul S.; Parasuk V. Accurate Torsional Potentials for Monohalo and Fluorohalo Keto-Enolate Compounds, *INT. J. QUANTUM CHEM.I.* **2009**, *109*, 2199-2207.
16. Vasilyev V. Online complete basis set limit extrapolation calculator, *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1115*, 1-3.
17. Helgaker T.; Klopper W.; Koch H.; Noga J. Basis-set convergence of correlated calculations on water, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9639.

ภาคผนวก

ตารางที่ 7 ค่าพลังงานรวมของไอออนโลหะ สารเชิงซ้อนและลิแกนด์

Gas phase	Total energy (a.u.)		
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
Sc(III)	-758.966205586	-758.983959715	-758.98438165
Ti(IV)	-845.896346918	-845.974489511	-845.97639779
V(V)	-937.699890392	-937.876515827	-937.880036673
Cr(III)	-1042.38308251	-1042.39684661	-1042.3983437
Mn(II)	-1149.91656196	-1149.91986401	-1149.92410464
Fe(III)	-1261.38481303	-1261.39033093	-1261.39482168
Co(II)	-1381.70133341	-1381.7038494	-1381.70905856
Ni(II)	-1507.31735599	-1507.31914208	-1507.32491859
Cu(II)	-1639.46763517	-1639.47192426	-1639.47736599
Zn(II)	-1778.42028739	-1778.42649021	-1778.4314752
CH ₃ COO ⁻	-228.424840269	-228.51299713	-228.531936478
H ₂ O	-76.3887604604	-76.4252613183	-76.4322900926

ตารางที่ 8 ค่าพลังงานรวมของไอออนโลหะและลิแกนด์ในสถานะตัวทำละลายน้ำ

Aqueous phase	Total energy (a.u.)		
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
Sc(III)	-760.265060147	-760.281352596	-760.281755464
Ti(IV)	-848.291741424	-848.367936027	-848.369811446
V(V)	-941.481100022	-941.653059373	-941.656537035
Cr(III)	-1043.79825118	-1043.81207695	-1043.81333231
Mn(II)	-1150.56341857	-1150.56668774	-1150.57072602
Fe(III)	-1262.85451746	-1262.86002116	-1262.86423745
Co(II)	-1382.36692271	-1382.36927973	-1382.37468751
Ni(II)	-1507.31735599	-1507.99259401	-1507.99863477
Cu(II)	-1639.46763517	-1640.01594306	-1640.02084718
Zn(II)	-1778.42028739	-1779.11704709	-1779.12183644

CH ₃ COO ⁻	-228.528602173	-228.618342271	-228.637389237
H ₂ O	-76.3952886091	-76.4321105708	-76.4390641975

ตารางที่ 9 ค่าพลังงานรวมของสารเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทตในสถานะแก๊ส

Gas phase	Total energy (a.u.)		
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	
Monodentate			
Sc(III)	-1370.87855951	-1371.08452866	-1371.12054809
Ti(IV)	-1458.94664532	-1459.16303903	-1459.20023697
V(V)	1552.5000422	1552.71963167	-1552.75838257
Cr(III)	-1654.49538294	-1654.70846835	-1654.74714032
Mn(II)	-1761.32649161	-1761.53781416	-1761.578529
Fe(III)	-1873.63574628	-1873.84533822	-1873.87976961
Co(II)	-1993.12204867	-1993.33403526	-1993.37630355
Ni(II)	-2118.70727679	-2118.91964425	-2118.96283073
Cu(II)	-2250.85394981	-2251.07017102	-2251.11339538
Zn(II)	-2389.78562657	-2390.00686591	-2390.05022474

ตารางที่ 10 ค่าพลังงานรวมของสารเชิงซ้อนแบบไบเดนเทตในสถานะแก๊ส

Gas phase	Total energy (a.u.)		
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
Bidentate			
Sc(III)	-1294.41957708	-1294.59886095	-1294.63067525
Ti(IV)	-1382.46305628	-1382.65406626	-1382.68715624
V(V)	-1476.42925239	-1476.61850686	-1476.65061324
Cr(III)	-1578.05190085	-1578.23676677	-1578.27085021
Mn(II)	-1684.89344102	-1685.07804388	-1685.11423793
Fe(III)	-1797.19044398	-1797.37168207	-1797.40803151
Co(II)	-1916.69090357	-1916.87525405	-1916.91293019
Ni(II)	-2042.27434879	-2042.4580393	-2042.49670811
Cu(II)	-2174.42533934	-2042.4580393	-2174.65153324

Zn(II)	-2313.35730334	-2313.54512353	-2313.58408626
--------	----------------	----------------	----------------

ตารางที่ 11 ค่าพลังงานของสารเชิงซ้อนแบบมอนอเดนเทตในสถานะตัวทำละลายน้ำ

Aqueous phase	Total energy (a.u.)		
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
Sc(III)	-1371.15521205	-1371.36109804	-1371.39733304
Ti(IV)	-1459.55910433	-1459.7771283	-1459.81462102
V(V)	-1553.59534082	-1553.81699682	-1553.85643139
Cr(III)	-1654.77757214	-1654.98918083	-1655.0279673
Mn(II)	-1761.40963514	-1761.62239232	-1761.66350975
Fe(III)	-1873.91048785	-1874.11813211	-1874.16305223
Co(II)	-1993.20604134	-1993.41851554	-1993.46188021
Ni(II)	-2118.79114468	-2119.00311035	-2119.04628576
Cu(II)	-2250.93656784	-2251.06942118	-2251.19670683
Zn(II)	-2389.86958168	-2390.0873141	-2390.13075508

ตารางที่ 12 ค่าพลังงานรวมของสารเชิงซ้อนแบบไบเดนเทตในสถานะตัวทำละลายน้ำ

Aqueous phase	Total energy (a.u.)		
	cc-pVDZ	cc-pVTZ	cc-pVQZ
Bidentate			
Sc(III)	-1294.7152515	-1294.89570556	-1294.92781995
Ti(IV)	-1383.10319324	-1383.29666831	-1383.32930119
V(V)	-1477.12301719	-1477.3224467	-1477.35430714
Cr(III)	-1578.34034796	-1578.52661202	-1578.56088476
Mn(II)	-1684.98124101	-1685.16603202	-1685.20232789
Fe(III)	-1797.48060429	-1797.66215322	-1797.69880787
Co(II)	-1916.77597566	-1916.96120691	-1916.99894081
Ni(II)	-2042.36172088	-2042.54566548	-2042.58437611
Cu(II)	-2174.50817511	-2174.69650221	-2174.73518601
Zn(II)	-2313.44214929	-2313.63164817	-2313.67141929

ตารางที่ 13 ค่าพลังงานรวม CBS ของสารเชิงซ้อนแบบมอนอดেন্টและไบเดนเตตทั้งในสถานะแก๊สและตัวทำละลายน้ำ

complexes	E_{CBS} (a.u.)			
	Gas phase		Aqueous phase	
	Monodentate	Bidentate	Monodentate	Bidentate
Sc(III)	-1371.13796825	-1294.64632296	-1371.41498636	-1294.94369587
Ti(IV)	-1459.21787679	-1382.70298758	-1459.8324085	-1383.34444597
V(V)	-1552.77732026	-1476.66561178	-1553.87588485	-1477.36822146
Cr(III)	-1654.766664	-1578.28837784	-1655.04777707	-1578.57846847
Mn(II)	-1761.60058992	-1685.1342663	-1761.6858711	-1685.22245613
Fe(III)	-1873.8952816	-1797.42870788	-1874.19112928	-1797.71982817
Co(II)	-1993.40017562	-1916.93486206	-1993.48708106	-1917.02081894
Ni(II)	-2118.98781658	-2042.52006078	-2119.07131558	-2042.60774522
Cu(II)	-2251.13788456	-2174.67398912	-2251.22152742	-2174.75784536
Zn(II)	-2390.07420557	-2313.60719016	-2390.15530806	-2313.69534701

ตารางที่ 14 ค่าพลังงานรวม CBS ของไอออนโลหะและลิแกนด์ในสถานะแก๊สและตัวทำละลายน้ำ

	E_{CBS} (a.u.)	
	Gas phase	Aqueous phase
Sc(III)	-758.9844149	-760.281788
Ti(IV)	-845.9765513	-848.3699633
V(V)	-937.8802782	-941.6567783
Cr(III)	-1042.398782	-1043.813641
Mn(II)	-1149.909019	-1150.556111
Fe(III)	-1261.353256	-1262.796039
Co(II)	-1381.693608	-1382.359158
Ni(II)	-1507.309793	-1507.99886
Cu(II)	-1639.457904	-1640.02103
Zn(II)	-1778.380915	-1779.121983

CH_3COO^-	-228.5436708	-228.6490111
H_2O	-76.43609614	-76.44274293

ประวัติผู้วิจัย

นายวสุพล ยมสุขชี เกิดวันที่ 9 เดือนมกราคม พ.ศ. 2540 จังหวัดนครปฐม สำเร็จการศึกษาชั้น มัธยมศึกษาตอนปลายจากโรงเรียน พระปฐมวิทยาลัย จังหวัดนครปฐม เมื่อปีการศึกษา 2558 เข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะ วิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อปีการศึกษา 2558 ที่อยู่ที่สามารถติดต่อได้ บ้านเลขที่ 244/2 ถนนเกษตรสิน ตำบลลำ พญา อำเภอมือง จังหวัดนครปฐม รหัสไปรษณีย์ 73000 อีเมล wasupol9840@gmail.com